

**Utilisation de polymères de structure “ peigne ” en billes et compositions ainsi obtenues.**

5 La présente invention concerne le secteur technique des polymères de structure “ peigne ” utilisés comme plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique, telles que les bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres, utilisés également comme dispersants de charges  
10 organiques et/ou minérales, comme, par exemple et de façon non limitative, dans des compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions détergentes, adoucissantes ou cosmétiques, etc....

Un polymère “ peigne ” est caractérisé par l'homme de métier lorsque sa  
15 structure, similaire à celle d'un peigne, comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales qui peuvent être de nature différente et de longueur variable (hydrophiles et/ou hydrophobes, de type éthylène oxyde, propylène oxyde, alkyle, etc..., avec des longueurs de 2 à 500 motifs et de préférence de 5 à 200 motifs dans le cas d'une chaîne  
20 pendante de type poly éthylène oxyde, ou une longueur équivalente avec un autre motif).

**L'ART ANTERIEUR**

25

De nombreuses recherches sont menées pour mettre au point de nouveaux dispersants qui permettraient d'améliorer les caractéristiques

rhéologiques de compositions à base de charges minérales ou organiques.

Ceci est tout particulièrement vrai dans le cas de la fabrication de béton  
5 qui nécessite d'avoir un caractère fluide conditionnant sa facilité de mise en œuvre, ou une réduction de sa teneur en eau pour améliorer les propriétés physiques du béton durci, ainsi qu'une conservation prolongée de la fluidité initiale du béton.

10 Le béton est aujourd'hui le matériau de construction par excellence. Le béton standard comprend quatre grandes catégories de constituants. Il s'agit :

- d'une charge minérale qui agit comme liant hydraulique
- de sable, de granulats,
- 15 - d'eau
- et des adjuvants éventuels

Pour obtenir les propriétés rhéologiques recherchées, on utilise des polymères dispersants appelés plastifiants, superplastifiants ou agents  
20 réducteurs d'eau.

Les plastifiants et superplastifiants peuvent être de différentes natures. On citera, par exemple, des composés tels que des condensats de type polynaphtalène sulfonate ou mélamine sulfonate, ainsi que certains  
25 polymères acryliques, méthacryliques, maléiques, allyliques, vinyliques ou autres comportant une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales pouvant être de nature et longueur différentes.

Ces chaînes latérales peuvent être de nature hydrophile telles les polyéthylène oxydes, ou de nature hydrophobe telles les chaînes alkyles. Cette dernière catégorie de polymères est connue sous l'appellation de polymères "peignes".

- 5 Ils sont, par exemple, décrits dans les brevets JP Sho 58-74552 et EP 0,056,627.

Sous leur forme standard de référence, les (co)polymères par exemple (meth) acryliques ayant une structure peigne sont généralement  
10 commercialisés en solution aqueuse avec teneur en matière active variable, de 15 à 60 %.

Des formes solides sont également proposées sur le marché. Elles sont  
... obtenues entre autres par des procédés consistant à isoler la matière  
15 active de la solution précédemment citée.

La principale technique alors utilisée est celle du "spray-drying" ou séchage par atomisation ou pulvérisation qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes dans un courant gazeux chaud, pendant une durée  
20 contrôlée.

D'autres voies d'obtention de superplastifiants en poudre sont également possibles. On citera par exemple la polymérisation par voie anhydre ou en masse et la précipitation dans un milieu non solvant (tel que l'acétone, le  
25 méthanol et autres solvants polaires).

Toutefois, de tels procédés sont peu viables industriellement.

Ces polymères de structure peigne présentent des propriétés intéressantes pour ce qui est de la dispersion de charges dans un milieu donné. Ils permettent, en particulier, de stabiliser les dispersions grâce entre autres à une répulsion stérique des particules entre elles.

5

Cependant, sous leurs formes commerciales actuelles, liquides ou poudres, ces polymères présentent un certain nombre d'inconvénients importants tels que ceux listés ci-après.

10 Pour les dispersants peigne sous forme liquide :

- concentration relativement faible : coûts élevés de stockage et transport d'eau
- état non adapté pour des mélanges à sec.

15 Pour les dispersants peigne sous forme solide actuellement sur le marché et obtenus par les techniques référencées précédemment :

- faible densité : d'où une faible efficacité du conditionnement et des coûts de stockage et transport élevés
- 20 - écoulement difficile, problèmes de mottage
- présence de particules très fines au caractère pulvérulent ce qui entraîne des difficultés pour les manipuler avec un risque élevé d'inflammation des poussières
- polymère dégradé lors de l'étape de mise en forme solide
- 25 (polymères exposés à des conditions trop sévères, en particulier à des températures trop élevées)
- mise en solution trop lente.

Il existe donc un besoin reconnu pour des dispersants de structure peigne ne présentant plus ces inconvénients, ou à un degré bien moindre. A ce jour, aucune solution n'existe malgré l'importance des inconvénients et les recherches effectuées pour y remédier.

5

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

Selon l'invention, il a été trouvé de manière surprenante que l'obtention  
10 d'un polymère de structure " peigne " sous forme de billes ou " beads " donnait au polymère un niveau de performances significativement supérieur par rapport aux formes solides commerciales pré-existantes, justifiant ainsi ses intérêts, technique et commercial.

15 Les (co)polymères selon l'invention sont donc des produits tels que décrits ci-dessus, mais caractérisés en ce qu'ils sont préparés sous forme de " billes " ou " beads ".

Les billes ou " beads " sont des formes bien connues de l'homme de  
20 métier spécialiste des (co)polymérisations dans la chimie considérée ici. On rappellera simplement que de manière générale les polymères en billes sont obtenus par des procédés dits en suspension, bien connus de l'homme de métier, qu'il est inutile de préciser ici.

25 Le (co)polymère de l'invention est notamment caractérisé en ce qu'il présente :

- une densité supérieure à 0.5, de préférence supérieure à 0.7, densité supérieure à la densité des superplastifiants sous forme solide actuellement proposés sur le marché,
  - une forme sphérique de "bille" ou "bead" et des caractéristiques physiques telles que : un meilleur écoulement, une meilleure
- 5 répartition des tailles de particules évitant une teneur élevée en particules très fine, une faible surface spécifique, réduisant la vitesse de reprise en humidité ainsi que le mottage,
- 10 lui conférant lors de son utilisation comme agent plastifiant, superplastifiant ou dispersant, une nette amélioration globale des conditions d'utilisation comparativement à celles observées pour les mêmes produits commercialisés sous d'autres formes physiques (par exemple poudre fine obtenue par spray-drying); en particulier une
- 15 disponibilité (efficacité développée en fonction du temps) très rapide du polymère dans le milieu.

Cette nouvelle forme physique en billes confère au polymère lors de son utilisation comme agent plastifiant, superplastifiant ou dispersant, une

20 nette amélioration des conditions d'utilisation et/ou des performances comparativement à celles observées pour les mêmes produits commercialisés sous d'autres formes physiques.

Rien ne pouvait laisser penser qu'un procédé de polymérisation en

25 suspension conduisant à une forme "billes" permettrait d'obtenir des polymères peignes d'efficacité supérieure aux produits existants sur le marché pour une utilisation en tant que dispersant dans des compositions comprenant des charges organiques et/ou minérales.

Les principaux intérêts des polymères de l'invention se retrouvent au niveau :

5 \* de leur procédé de fabrication :

- températures peu élevées atteintes dans l'étape de mise sous forme bille et, de fait, pas de dégradation pendant cette étape
- process permettant une productivité élevée par rapport aux autres procédés "solides" existants

10

\* de leurs caractéristiques physiques :

- écoulement amélioré, dosage plus facile, produit free-flowing, prévention des colmatages des tuyaux d'écoulement, de transport ou d'injection grâce à l'écoulement amélioré

15

- peu de risques d'inflammation (peu de très fines particules)
- plus forte densité : meilleure optimisation du conditionnement

\* et manière surprenante, au niveau de leur utilisation :

20

- reprise en humidité plus lente, ce qui réduit les contraintes de stockage
- vitesse de dissolution plus élevée.

25

Les compositions de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent des charges organiques et/ou minérales et au moins un polymère de structure "peigne" sous forme de billes utilisé comme agent dispersant et/ou stabilisant.

L'invention concerne également l'utilisation de polymères de structure "peigne" en tant que plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique, telles que les bétons, mortiers, laitiers, plâtres.

Le nombre des éventuels domaines d'application des polymères de structure "peigne" est littéralement illimité. L'effet dispersant des polymères de structure "peigne" ne se limite pas au seul ciment et béton.

De par leurs propriétés physiques, les polymères de l'invention sont des ingrédients intéressants pour toutes compositions requérant de disperser des charges organiques et/ou minérales, comme, par exemple et de façon non limitative, dans des compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions cosmétiques, détergentes ou adoucissantes.

## EXEMPLES

### 1/ Préparation des polymères de l'invention

Le procédé de préparation sous forme de billes de polymères par suspension inverse est connu depuis la fin des années 50.

Ce procédé nécessite 4 étapes industrielles (polymérisation, distillation, séparation liquide/solide, séchage), au lieu d'une seule nécessaire à l'obtention d'un polymère liquide.



Les polymères "peignes" sous forme de billes sont obtenus par dispersion d'une phase aqueuse dans une phase hydrophobe. L'eau est ensuite enlevée par distillation. Le polymère sec est ensuite filtré et séché.

5

Le milieu de dispersion (phase hydrophobe) est constitué d'un solvant insoluble dans la phase aqueuse et d'un agent stabilisant. On peut utiliser la plupart des stabilisants connus des suspensions inverses (par exemples ceux décrits par les brevets US 2,982,749, US 4,158,726, GB 10 1482515 et GB 1329062).

Cette phase hydrophobe est dégazée 30 minutes à l'azote sous agitation (200 rpm), étape seulement nécessaire dans le cas d'une polymérisation en suspension. La phase aqueuse de monomère(s) ou polymère(s) est 15 ensuite dispersée dans la phase hydrophobe.

Dans le cas d'une polymérisation en suspension, l'initiateur de polymérisation pourra être, de façon conventionnelle, soit de type azoïque ou similaire (c'est-à-dire résultant d'une dégradation thermique), soit de 20 type oxydo/réducteur, soit de type photo-initiateur ; il peut également consister en une combinaison de ces 2 types d'amorceurs.

Il est également possible d'ajouter à la phase aqueuse de monomère(s) ou polymère(s) d'autres composés, organiques ou minéraux, solubles ou 25 dispersibles dans la phase aqueuse avant dispersion de cette même phase aqueuse dans la phase hydrophobe. Ces composés peuvent être entre autres :

- des agents antimousses, ester phosphoriques, polymères silicones, alcools alkoxylés, etc...
- des agents retardateurs ou accélérateurs de prise,
- des agents modifiants la texture, la taille de la bille
- 5 - des charges de tout type : craie, bentonite, dioxyde de titane, cendres volantes, silicate d'aluminium, talc, chaux, gypse, kaolin, sulfate de baryum, etc...
- etc...

10

Les billes obtenues sont séparées de la phase hydrophobe par filtration sur tamis avec ou sans étape préalable de déshydratation. Les billes sont ensuite nettoyées de leurs restes de phase hydrophobe par une étape ultime de séchage.

15

Les billes ainsi obtenues sont de forme sphérique de diamètre compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  avec une distribution classiquement centrée entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ .

- 20 L'homme de métier saura choisir la meilleure combinaison en fonction de ses connaissances propres et de la présente description.

## **2/ Tests comparatifs**

### **25 2a/ Test d'écoulement**

Les polymères PBa et PBb ont été préparés selon la technique telle que décrite précédemment et dite de suspension inverse.

PBa : polymère peigne de l'invention (méthacrylate de methoxy polyethylene glycol / acide acrylique) obtenu sous forme de billes par le procédé tel que décrit précédemment de suspension inverse.

- 5 PBb : polymère peigne de l'invention (polyethylene glycol mono allyl ether / acide maléique) obtenu sous forme de billes par le procédé tel que décrit précédemment de suspension inverse.

Les polymères P1, P2 et P3 sont utilisés comme exemples comparatifs.

10

P1 : polymère peigne (méthacrylate de methoxy polyethylene glycol / acide acrylique) obtenu sous forme de solution aqueuse, tel que décrit dans l'exemple 1 du brevet Sho 58-74552.

15

P2 : polymère peigne (polyéthylène glycol mono allyl ether / acide maléique) obtenu sous forme de solution aqueuse, tel que décrit dans l'exemple 1 du brevet EP 0,056,627.

20

Les polymères 1, 2 sont en solution respectivement à des concentrations de 40 et 48 %. Le pH est ajusté à 6

P1SD : polymère P1 obtenu sous forme de poudre par la technique du "spray-drying".

25

P2SD : polymère P2 obtenu sous forme de poudre par la technique du "spray-drying".

La chimie et la structure chimique des polymères PBa et PBb correspondent respectivement à celle des polymères P1 et P2.

Description de la mesure d'écoulement :

5

Cette mesure est déterminée en mesurant le temps d'écoulement de 50g de poudre dans un entonnoir en inox ayant les dimensions suivantes : hauteur 15 cm, diamètre supérieur 11,5 cm, diamètre inférieur 1 cm.

| Polymère                               | Aspect                     | Écoulement                   | Divers  |
|--|----------------------------|------------------------------|---|
| P1SD<br>da : <b>0,45</b>               | poudre de couleur<br>beige | ne s'écoule pas<br>librement | poudre collante                                   |
| P2SD<br>da : <b>0,43</b>               | poudre de couleur<br>beige | ne s'écoule pas<br>librement | poudre collante                                   |
| PBa<br>(invention)<br>da : <b>0,72</b> | billes de couleur<br>beige | 6 secondes                   | taille de particules<br>moyenne de 100<br>microns |
| PBb<br>(invention)<br>da : <b>0,70</b> | billes de couleur<br>beige | 7 secondes                   | taille de particules<br>moyenne de 200<br>microns |

10 (da = densité apparente, obtenue par la mesure de la masse de polymères contenue dans une éprouvette de 100ml après tassement par 10 secousses identiques.)

On constate que seuls les polymères de l'invention (i.e. : PBa et PBb),  
15 obtenus sous forme de billes, s'écoulent librement.

**2b/ Test d'efficacité**

Cet essai a pour but de comparer les qualités dispersantes des polymères  
 5 peignes en relation avec leur forme physique (poudre spray dryée, billes  
 et liquide).

Pour conférer à ces essais une valeur probante, ceux-ci ont été effectués  
 sur une composition représentative (forte proportion en charges  
 10 minérales) et selon une procédure normative EN 480-1, formulation de  
 mortier ISO, sur laquelle le temps de malaxage nécessaire pour obtenir  
 une efficacité optimale a servi de variable.

**a- Matières premières**

15

Ø sable normalisé NF EN 196-1

Ø CPA 52.5 PM (Vicat) ciment

**b- Composition du mortier**

|    |                  |                        |    |             |         |
|----|------------------|------------------------|----|-------------|---------|
| 20 | CIMENT (C)       | 450 g                  | 25 | T°C eau     | = 21 °C |
|    | SABLE (S)        | 1350 g                 |    | T°C lab     | = 20 °C |
|    | EAU (E)          | 250 g                  |    | T°C mortier | = 20 °C |
|    | Superplastifiant | 0,22 % en sec / ciment |    |             |         |
|    | soit 1 g         |                        |    |             |         |

### Descriptif de la mesure d'étalement :

L'étalement est mesuré sur une plaque en inox (30 x 30 cm). La valeur est  
 5 obtenue après remplissage d'un cône (12 x 8 cm) par le mortier qui est  
 ensuite posé sur la plaque et retiré. À l'aide d'une règle, on mesure alors  
 à 3 endroits différents la valeur moyenne du diamètre de la galette  
 formée : plus l'étalement est élevé, plus le polymère est efficace.

| Superplastifiant    | Étalement<br>avec un temps<br>de malaxage<br>selon la norme<br>EN 480-1<br>(en mm) | Étalement<br>avec un temps de<br>malaxage divisé<br>par 2 par rapport<br>à la norme EN<br>480-1<br>(en mm) | Étalement<br>avec un temps de<br>malaxage divisé<br>par 4 par rapport à<br>la norme EN 480-1<br>(en mm) |
|---------------------|--|--|---|
| Blanc sans polymère | 120  | 120  | 120   |
| P1 (liquide)        | 305  | 305  | 305   |
| P2 (liquide)        | 250  | 250  | 250   |
| P1SD (spray dryé)   | 275  | 270  | 260   |

|                    |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|
| P2 SD (spray dryé) | 230 | 210 | 200 |
| PBa (invention)    | 305 | 305 | 305 |
| PBb (invention)    | 250 | 250 | 250 |

10

Les résultats présentés ci-dessus démontrent, de façon inattendue et surprenante, et contrairement à l'autre forme solide commercialement disponible, c'est-à-dire obtenues par la technique de spray drayage, que :

- 15 - les polymères de l'invention conservent une efficacité non altérée par rapport au polymère sous forme liquide
- même avec un temps de malaxage très court par rapport à la normale (c'est-à-dire ce que préconise la norme EN 480-1), les polymères de l'invention obtenue sous forme de billes présentent une efficacité
- 20 maximum.

## REVENDEICATIONS

1. Compositions comprenant des charges organiques et/ou minérales et au moins un (co)polymère de type dispersant, de structure peigne  
5 caractérisé en ce que le polymère peigne est obtenu sous forme de billes ou " beads ".
2. Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont  
10 fixées des chaînes latérales présentant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe de type éthylène oxyde et/ou propylène oxyde et/ou alkyle avec des longueurs de 2 à 500 motifs.
3. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 2  
15 caractérisées en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales présentant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe avec des longueurs de 5 à 200 motifs.
- 20 4. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le polymère peigne est un polymère partiellement à base de (méth)acrylate de methoxy polyéthylène glycol et/ou de polyéthylène glycol mono allyl ether.
- 25 5. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que le polymère peigne est un copolymère à base de (méth)acrylate de methoxy polyéthylène glycol et/ou polyéthylène



glycol mono allyl ether et d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou d'acide maléique et/ou de leurs sels.

- 5 6. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisées en ce que le polymère peigne est obtenu sous forme de billes ayant une densité apparente supérieure à 0.5, de préférence supérieure à 0.7.
- 10 7. Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes en tant que qu'agent plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique, telles que les bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres.
- 15 8. Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes en tant que dispersants de charges organiques et/ou minérales, dans des compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions détergentes, adoucissantes ou cosmétiques.
- 20 9. Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes selon les revendications 7 à 8 caractérisée en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales comportant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe de type éthylène oxyde et/ou propylène oxyde et/ou alkyl avec des
- 25 longueurs de 2 à 500 motifs.

10. Bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres, caractérisés en ce qu'ils ont été fabriqués avec utilisation d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
**PCT/152004/003392**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**IPC 7 C08F283/06 C08F265/06 C09D151/00 C04B16/04**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**IPC 7 C04B C08K C08F C09D**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**EPO-Internal, WPI Data**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 252 463 A (DOW CORNING)<br>13 January 1988 (1988-01-13)<br>page 4, line 50 - line 53<br>page 5, paragraph 2 - paragraph 4<br>claims 1-6,11,13; table 1                | 1,3,8                 |
| A          | WO 00/47533 A (LEITNER HUBERT ;KERN ALFRED<br>(DE); WEICHMANN JOSEF (DE); ALBRECHT G)<br>17 August 2000 (2000-08-17)<br>page 9, paragraph 4; claims 1,4,13-16;<br>examples | 1,3,8,10              |
| A          | EP 0 056 627 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>28 July 1982 (1982-07-28)<br>cited in the application<br>examples  | 1,10                  |
|            | -----<br>-/-   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**26 April 2005**

Date of mailing of the international search report

**03/05/2005**

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

**Engel, S**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat<sup>n</sup>      plication No  
PCT/1B2U04/003392

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A  | <p>           DATABASE WPI<br/>           Section Ch, Week 198324<br/>           Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>           Class A14, AN 1983-57219K<br/>           XP002246899<br/>           &amp; JP 58 074552 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU<br/>           KOGYO CO LTD) 6 May 1983 (1983-05-06)<br/>           cited in the application<br/>           abstract<br/>           -----         </p> | 1,8,10                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internal Application No  
 PCT/IB2004/003392

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0252463 A                              | 13-01-1988          | US 4855127 A               | 08-08-1989          |
|   |                     | AU 612114 B2               | 04-07-1991          |
|   |                     | AU 7491987 A               | 14-01-1988          |
|   |                     | BR 8703406 A               | 22-03-1988          |
|   |                     | CA 1316902 C               | 27-04-1993          |
|   |                     | EP 0252463 A2              | 13-01-1988          |
|   |                     | ES 2006518 A6              | 01-05-1989          |
|   |                     | JP 63218765 A              | 12-09-1988          |
| WO 0047533 A                              | 17-08-2000          | US 4880617 A               | 14-11-1989          |
|   |                     | DE 19905488 A1             | 17-08-2000          |
|   |                     | AT 221863 T                | 15-08-2002          |
|   |                     | AU 3279000 A               | 29-08-2000          |
|   |                     | CA 2362378 A1              | 17-08-2000          |
|   |                     | DE 50000360 D1             | 12-09-2002          |
|   |                     | DK 1154967 T3              | 02-12-2002          |
|   |                     | WO 0047533 A1              | 17-08-2000          |
|   |                     | EP 1154967 A1              | 21-11-2001          |
|   |                     | ES 2177511 T3              | 16-12-2002          |
|   |                     | JP 2002536289 T            | 29-10-2002          |
|   |                     | PT 1154967 T               | 31-12-2002          |
|   |                     | US 6620879 B1              | 16-09-2003          |
| EP 0056627 A                              | 28-07-1982          | JP 1204259 C               | 25-04-1984          |
|   |                     | JP 57118058 A              | 22-07-1982          |
|   |                     | JP 58038380 B              | 23-08-1983          |
|   |                     | JP 1241485 C               | 26-11-1984          |
|   |                     | JP 57119896 A              | 26-07-1982          |
|   |                     | JP 59016519 B              | 16-04-1984          |
|   |                     | JP 1204261 C               | 25-04-1984          |
|   |                     | JP 58032051 A              | 24-02-1983          |
|   |                     | JP 58038381 B              | 23-08-1983          |
|   |                     | JP 1239029 C               | 13-11-1984          |
|   |                     | JP 58006295 A              | 13-01-1983          |
|   |                     | JP 59014277 B              | 03-04-1984          |
|   |                     | DE 3260845 D1              | 08-11-1984          |
|   |                     | EP 0056627 A2              | 28-07-1982          |
|   |                     | US 4471100 A               | 11-09-1984          |
| JP 58074552 A                             | 06-05-1983          | JP 1553584 C               | 04-04-1990          |
|   |                     | JP 59018338 B              | 26-04-1984          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/IB2004/003392

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F283/06 C08F265/06 C09D151/00 C04B16/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B C08K C08F C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X           | EP 0 252 463 A (DOW CORNING)<br>13 janvier 1988 (1988-01-13)<br>page 4, ligne 50 - ligne 53<br>page 5, alinéa 2 - alinéa 4<br>revendications 1-6,11,13; tableau 1<br>-----             | 1,3,8                         |
| A           | WO 00/47533 A (LEITNER HUBERT ;KERN ALFRED<br>(DE); WEICHMANN JOSEF (DE); ALBRECHT G)<br>17 août 2000 (2000-08-17)<br>page 9, alinéa 4; revendications<br>1,4,13-16; exemples<br>----- | 1,3,8,10                      |
| A           | EP 0 056 627 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>28 juillet 1982 (1982-07-28)<br>cité dans la demande<br>exemples<br>-----<br>-/-   | 1,10                          |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*S\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Engel, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/152004/003392

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
| A   | <p>           DATABASE WPI<br/>           Section Ch, Week 198324<br/>           Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>           Class A14, AN 1983-57219K<br/>           XP002246899<br/>           &amp; JP 58 074552 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU<br/>           KOGYO CO LTD) 6 mai 1983 (1983-05-06)<br/>           cité dans la demande<br/>           abrégé         </p> <p>-----</p> | 1, 8, 10                      |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/182004/003392

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0252463                                      | A | 13-01-1988             | US 4855127 A                            | 08-08-1989             |
|   |   |                        | AU 612114 B2                            | 04-07-1991             |
|   |   |                        | AU 7491987 A                            | 14-01-1988             |
|   |   |                        | BR 8703406 A                            | 22-03-1988             |
|   |   |                        | CA 1316902 C                            | 27-04-1993             |
|   |   |                        | EP 0252463 A2                           | 13-01-1988             |
|   |   |                        | ES 2006518 A6                           | 01-05-1989             |
|   |   |                        | JP 63218765 A                           | 12-09-1988             |
|   |   |                        | US 4880617 A                            | 14-11-1989             |
| WO 0047533                                      | A | 17-08-2000             | DE 19905488 A1                          | 17-08-2000             |
|   |   |                        | AT 221863 T                             | 15-08-2002             |
|   |   |                        | AU 3279000 A                            | 29-08-2000             |
|   |   |                        | CA 2362378 A1                           | 17-08-2000             |
|   |   |                        | DE 50000360 D1                          | 12-09-2002             |
|   |   |                        | DK 1154967 T3                           | 02-12-2002             |
|   |   |                        | WO 0047533 A1                           | 17-08-2000             |
|   |   |                        | EP 1154967 A1                           | 21-11-2001             |
|   |   |                        | ES 2177511 T3                           | 16-12-2002             |
|   |   |                        | JP 2002536289 T                         | 29-10-2002             |
|   |   |                        | PT 1154967 T                            | 31-12-2002             |
|   |   |                        | US 6620879 B1                           | 16-09-2003             |
| EP 0056627                                      | A | 28-07-1982             | JP 1204259 C                            | 25-04-1984             |
|   |   |                        | JP 57118058 A                           | 22-07-1982             |
|   |   |                        | JP 58038380 B                           | 23-08-1983             |
|   |   |                        | JP 1241485 C                            | 26-11-1984             |
|   |   |                        | JP 57119896 A                           | 26-07-1982             |
|   |   |                        | JP 59016519 B                           | 16-04-1984             |
|   |   |                        | JP 1204261 C                            | 25-04-1984             |
|   |   |                        | JP 58032051 A                           | 24-02-1983             |
|   |   |                        | JP 58038381 B                           | 23-08-1983             |
|   |   |                        | JP 1239029 C                            | 13-11-1984             |
|   |   |                        | JP 58006295 A                           | 13-01-1983             |
|   |   |                        | JP 59014277 B                           | 03-04-1984             |
|   |   |                        | DE 3260845 D1                           | 08-11-1984             |
|   |   |                        | EP 0056627 A2                           | 28-07-1982             |
|   |   |                        | US 4471100 A                            | 11-09-1984             |
| JP 58074552                                     | A | 06-05-1983             | JP 1553584 C                            | 04-04-1990             |
|   |   |                        | JP 59018338 B                           | 26-04-1984             |